

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-033257

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/027  
G03F 7/26  
G03F 7/40  
G03F 7/42  
H01L 21/3065  
H01L 21/306

(21)Application number : 2000-215564

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.2000

(72)Inventor : YASUNAMI SHOICHIRO

## (54) METHOD FOR PEELING OFF SILICON-CONTAINING TWO-LAYER RESIST

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of peeling off silicon-containing two-layer resist, by which a two-layer resist composed of a first resist layer applied to a substrate and containing an organic polymeric compound and a second resist layer applied to the first resist layer and containing photosensitive silicon can be peeled off while the occurrence of defects on a wafer is reduced significantly at peeling off the resist for reworking, etc., after the second resist layer has been patterned.

**SOLUTION:** In the method by which the first and second layers of the two-layer resist are peeled off, after the two-layer resist has been formed by applying the first resist layer containing the organic polymeric compound to the substrate and forming the second photosensitive positive resist layer on the first resist layer, and the second resist layer is patterned through exposure and development, a step of irradiating the whole surface of the substrate which carries the pattern formed on the second resist layer through exposure and development, a step of performing wet peeling off on the second resist layer by using an alkaline aqueous solution, and a step of ashing the first resist layer by using an oxygen gas or mixed gas containing oxygen are performed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-33257

(P2002-33257A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
H 0 1 L 21/027		G 0 3 F 7/26	5 1 1 2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/26	5 1 1	7/40	5 F 0 0 4
7/40		7/42	5 F 0 4 3
7/42		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/3065		21/302	H
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-215564(P2000-215564)

(22) 出願日 平成12年7月17日 (2000.7.17)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安波 昭一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 BA09 EA02 FA01

FA02 HA30 KA06 LA13

5F004 BD01 CA04 DA23 DA25 DA26

DB26 EA10 EA28

5F043 BB28 CC16 DD07 DD08 DD15

5F046 MA02 MA04 MA12

(54) 【発明の名称】 シリコン含有2層レジストの剥離方法

## (57) 【要約】

【課題】 基板上に塗設された有機高分子化合物を含む第1レジスト層と、この上に塗設された感光性シリコン含有第2レジスト層からなるシリコン含有2層レジストを用いるデバイス製造工程において、第2レジスト層をパターニングした後で、リワークなどのために、レジスト剥離時のウェハ上の欠陥の発生を著しく低減しつつ、上記2層レジストを剥離する方法を提供すること。

【解決手段】 基板上に有機高分子化合物を含む第1レジスト層を塗設し、この上にシリコン原子を含有する感光性のポジ型第2レジスト層を塗設し、第2レジスト層を露光、現像によりパターン形成した後、第1レジスト層および第2レジスト層を剥離する方法において、第2レジスト層への露光、現像により形成されたパターンを有する基板面の全面に対してエネルギー線照射を行なう工程、その後アルカリ性水溶液を用いて第2レジスト層の湿式剥離処理を行なう工程、その後酸素又は酸素を含む混合ガスを用いて第1レジスト層のアッシング処理を行なう工程を含むことを特徴とするシリコン含有2層レジストの剥離方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に有機高分子化合物を含む第 1 レジスト層を塗設し、この上にシリコン原子を含有する感光性のポジ型第 2 レジスト層を塗設し、第 2 レジスト層を露光、現像によりパターン形成した後、第 1 レジスト層および第 2 レジスト層を剥離する方法において、第 2 レジスト層への露光、現像により形成されたパターンを有する基板面の全面に対してエネルギー線照射を行なう工程、その後アルカリ性水溶液を用いて第 2 レジスト層の湿式剥離処理を行なう工程、その後酸素又は酸素を含む混合ガスを用いて第 1 レジスト層のアッシング処理を行なう工程を含むことを特徴とするシリコン含有 2 層レジストの剥離方法。

【請求項 2】エネルギー線照射後、湿式剥離処理前に、基板を加熱処理する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン含有 2 層レジストの剥離方法。

【請求項 3】第 2 レジスト層の湿式剥離処理において使用されるアルカリ性水溶液が pH 10 以上を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のシリコン含有 2 層レジストの剥離方法。

【請求項 4】第 2 レジスト層の湿式剥離処理において使用されるアルカリ性水溶液が界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のシリコン含有 2 層レジストの剥離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機高分子化合物を含む第 1 レジスト層と、紫外線、遠紫外線、X 線、電子線、分子線、γ 線、シンクロトロン放射線等の放射線に対する感性を有し、かつ、シリコン原子を含有する第 2 レジスト層からなるいわゆるシリコン含有 2 層レジストの剥離方法に関し、さらに詳しくは、IC 等の半導体製造工程で、例えば回路基板等を製造する際に用いる微細加工用シリコン含有 2 層レジストのリワーク等の工程で好適に用いられる剥離方法に関する。本発明のシリコン含有 2 層レジストの剥離方法は、特に、半導体ウェハ、ガラス、セラミックス、金属等の基板上に塗設された上記第 1 レジスト層と第 2 レジスト層からなるシリコン含有 2 層レジストの剥離を行なう際に用いられる。代表的な応用分野には IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程等がある。

## 【0002】

【従来の技術】LSI の高集積化にともない、従来の単層レジストでは解像限界が明らかになりつつあり、レジストを単層ではなく、多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第 1 層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第 2 層に薄膜のレジスト材料層を形成した後、第 2 のレジスト材料に高エネルギー線を照射

し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第 1 層の有機高分子を酸素プラズマエッチング (O<sub>2</sub>-RIE) で異方性エッチングすることにより矩形形状性の高いパターンを得ようとするものである (リン、ソリッドステートテクノロジー第 24 巻 73 ページ (1981))。この方法は一般に 2 層レジスト法と呼ばれ、第 2 レジスト層が薄膜であることから、通常の単層レジストを上回るリソグラフィ性能を発揮することが期待されている。

10 【0003】この場合、第 2 レジスト層は O<sub>2</sub>-RIE 耐性が高くなければならないので、通常シリコン含有ポリマーが用いられており、これらのポリマーを用いた多くのシリコン含有感光性組成物が提案されている。

【0004】シリコン含有感光性組成物の代表例としては、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるレジスト組成物に、主鎖にシリコン原子を含有するアルカリ可溶性ラダー型ポリシロキサンを混合した紫外線露光用のシリコン含有感光性組成物 (たとえば、特許 264624 1 号等)、また、側鎖にシリコン原子を有する酸分解性基含有ビニルポリマーと光酸発生剤とを用いた化学増幅型のシリコン含有感光性組成物 (たとえば、特公平 7-99 435 号、欧州特許第 494383 号、米国特許第 5998557 号、同 5856071 号等) や主鎖にシリコン原子を有する酸分解性基含有シロキサンポリマーを用いた化学増幅型のシリコン含有感光性組成物 (たとえば、特開平 6-184311 号、同 8-160620 号、同 10-324748 号、特許 2897786 号等) 等が挙げられる。

【0005】さて、半導体等のデバイス製造においては、使用基板上にレジストを塗設し、その後、露光、現像処理によりパターン形成を行なうが、通常の場合、このパターン形成後に目的のパターン寸法が実際に形成されているかを検査する工程がある。そして寸法の許容範囲を外れたものは、レジスト層を剥離・除去し、再度上記レジスト塗設からのパターン形成を行なうこと (リワーク) が一般的に行なわれている。

【0006】この場合、基板上のレジスト層を完全に剥離・除去することが、露光や現像工程における欠陥の発生を防止する上で重要である。通常の単層レジストの剥離方法においては、酸素ガスをを用いた乾式処理 (アッシング) により、基板上の有機化合物を大部分除去し、さらにリンス処理を行なうことによりほぼ完全にレジスト層を剥離することが可能であり、広く行なわれている。また、湿式処理の例としては、硫酸/過酸化水素水の混合液を用いて剥離する方法や、希フッ酸水溶液を用いて剥離する方法が一般的に知られている方法である。

【0007】しかしながら、シリコン含有レジストを用いた 2 層レジストにおいては、上記のアッシング処理を行なうとシリコン原子を含む第 2 レジスト層が酸化ケイ素の形で残存するため、完全に除去することが極めて困難となる。また、上記の従来知られている湿式処理にお

いてもシリコンを含む層の完全な溶解、除去は著しく困難であり、しかも用いられる基板の種類が大きく制限されるという問題がある。すなわち、単層レジストの剥離において従来行なわれている方法をシリコン含有2層レジストに対して適用しても満足できる結果は得られず、シリコン含有2層レジストを実用化するにあたっての大きな課題となっていた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基板上に塗設された有機高分子化合物を含む第1レジスト層と、この上に塗設された感光性シリコン含有ポジ型第2レジスト層からなるポジ型シリコン含有2層レジストを用いるデバイス製造工程において、第2レジスト層をパターンニングした後で、リワークなどのために、上記2層レジストを剥離する方法を提供することである。より詳しくは、レジスト剥離時のウェハ上の欠陥の発生を著しく低減しつつ、上記2層レジストを剥離する方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の観点に留意し鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、以下の方法により達成することができる。

(1) 基板上に有機高分子化合物を含む第1レジスト層を塗設し、この上にシリコン原子を含有する感光性のポジ型第2レジスト層を塗設し、第2レジスト層を露光、現像によりパターン形成した後、第1レジスト層および第2レジスト層を剥離する方法において、第2レジスト層への露光、現像により形成されたパターンを有する基板面の全面に対してエネルギー線照射を行なう工程、その後アルカリ性水溶液を用いて第2レジスト層の湿式剥離処理を行なう工程、その後酸素又は酸素を含む混合ガスを用いて第1レジスト層のアッシング処理を行なう工程を含むことを特徴とするシリコン含有2層レジストの剥離方法。

【0010】(2) 上記エネルギー線照射後に、基板を加熱処理することを特徴とする上記(1)に記載のシリコン含有2層レジストの剥離方法。

(3) 第2レジスト層の湿式剥離処理で用いられるアルカリ性水溶液のpHが10以上であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のシリコン含有2層レジストの剥離方法。

(4) 第2レジスト層の湿式剥離処理で用いられるアルカリ水溶液が界面活性剤を含有することを特徴とする上記(1)～(3)に記載のシリコン含有2層レジストの剥離方法。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。本発明の剥離方法は、基板上に塗設された有機高分子化合物を含む

第1レジスト層と、この上に塗設されたシリコン含有感光性第2レジスト層からなるシリコン含有2層レジストに適用される。

【0012】まず本発明に用いられる第1レジスト層について説明する。第1レジスト層の有機高分子化合物としては、公知の有機高分子化合物が用いられるが、露光波長に対する十分な反射防止性、エッジリンス適性、基板加工工程における高い耐ドライエッチング性、第2レジスト層との十分な密着性、第2レジスト層に対する適切な光学特性、第2レジスト層との非インターミキシング性、等を考慮して種々の高分子化合物の中から選択することが可能である。一般的には、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、クレゾール樹脂等の縮合高分子化合物、側鎖にフェニル基等の芳香環、あるいはナフチル基、アントリル基等の縮合芳香環を有するビニルポリマー（たとえばポリビニルフェノール、ポリビニルナフタレン、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を側鎖に有する（メタ）アクリレートなど）、が用いられる。さらには、各種公知のフォトリソトも好適に用いることができ、たとえば、富士フイルムオーリン株式会社製FHシリーズ、FHiシリーズあるいは住友化学株式会社製PFIシリーズの各シリーズが挙げられる。

【0013】このような有機高分子からなる第1レジスト層の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られた溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。得られた第1レジスト層は、さらに加熱処理及び/又は露光処理を行なって架橋反応を進行させることが、第2レジスト層とのインターミキシングを防止する上で好ましい。加熱処理を行なう場合、加熱温度は用いられる有機高分子の種類、添加剤等により異なるが、100℃～270℃程度の設定が一般的である。露光処理を行なう場合、露光光源は紫外線、遠紫外線等の各種光源が用いられる。

【0014】第1レジスト層の膜厚は所望の厚みで用いることが可能であるが、第2レジスト層の酸素プラズマ耐性や、ドライエッチング後のパターンのアスペクト比等を考慮して、0.2μm～1.5μm程度の厚みで用いられるのが一般的である。

【0015】次に本発明に用いられる第2レジスト層について説明する。第2レジスト層に使用されるシリコン含有感光性組成物としては、公知のものが使用できるが、好適なシリコン含有感光性組成物の代表例としては、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドからなるレジスト組成物に、主鎖にシリコン原子を含有し、分子内にシラノール構造を有するアルカリ可溶性ラダー型ポリシロキサンをポリマーブレンドした紫外線露光用のシリコン含有感光性組成物（たとえば、特許2646241号等）、また、遠紫外線露光用のシリコン含有感光性組成物としては、アセタール構造、3級エステル構造、トプチルオキシカルボニル構造等の酸分解性基を含有する

ポリマーと光酸発生剤からなる化学増幅型レジスト組成物に主鎖にシリコン原子を含有し、分子内にシラノール構造を有するアルカリ可溶性ラダー型ポリシロキサンをポリマーブレンドした紫外線露光用のシリコン含有感光性組成物（たとえば、特願平11-20224号、特願平11-31591号、特願平11-65102号、特願平11-202179号等）、側鎖にシリコン原子を有し、かつ側鎖にアセタール構造、3級エステル構造、 $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニル構造、又は、 $\beta$ -シリルエチルエステル構造等の酸分解性基を含有するビニルポリマーと光酸発生剤からなる化学増幅型の遠紫外線露光用のシリコン含有感光性組成物（たとえば、特公平7-99435号、欧州特許第494383号、米国特許第5998557号、同5856071号、特願平11-331568号、特願平11-338302号、特願平11-338300号、特願平11-338301号等）や主鎖にシリコン原子を有し、アセタール構造、3級エステル構造、 $\epsilon$ -ブチルオキシカルボニル構造等の酸分解性基を含有するシロキサンポリマーを用いた化学増幅型のシリコン含有感光性組成物（たとえば、特開平6-184311号、同8-160620号、同10-324748号、特許2897786号、特願平11-202179号等）等が挙げられる。

【0016】第2レジスト層の形成は、被加工基板上に形成された第1レジスト層の上に塗設することにより形成される。塗設の方法は先に第1レジスト層の塗設の説明で述べた方法と同じ方法を挙げることができる。第2レジスト層の膜厚は所望の厚みで用いることが可能であるが、リソグラフィ性能や第2レジスト層の酸素プラズマ耐性、塗膜性等を考慮して、0.03~0.5  $\mu$ m程度の厚みで用いられるのが一般的である。

【0017】次に本発明のシリコン含有2層レジストの剥離方法について説明する。基板上に第1レジスト層及び第2レジスト層を形成後、第2レジスト層は所定の露光光源を用いて露光された後、現像によりパターン形成される。パターン形成された基板は一般的にその後のパターン寸法検査工程にて検査され、所望の寸法から外れた場合はリワーク工程へと回され、第1レジスト層及び第2レジスト層は剥離される。この場合、上記被リワーク基板はまず、第2レジスト層が完全に剥離されることが必要である。なぜならば、もし第2レジスト層のシリコン含有ポリマーが少量でも残存していると、その後の酸素ガスを用いたアッシング処理により酸化ケイ素となって基板上に付着し、欠陥の原因となるからである。本発明の剥離方法により簡便に第2レジスト層の剥離を行なうことができる。

【0018】本発明において、第2レジスト層の剥離は、被剥離基板のパターンを有する面の全面にエネルギー線照射を行った後、アルカリ水溶液を用いて湿式処理することによってなされる。この際、用いられるエネルギー線としては第2レジスト層を感光できる波長を有する光源、たとえばg線、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等を用いることができる。これら以外

に、電子線、X線等も用いることができる。好ましくは、第2レジスト層のパターニングに用いられる波長と同じ光源を用いる方法であり、剥離の効率を上げる上で、さらにはプロセスの簡略化の観点からも好ましい。エネルギー線の照射量は、エネルギー線照射後のアルカリ水溶液による湿式剥離をより十分に行うために、第2レジスト層のパターニングに必要な照射量以上に設定されることが好ましく、パターニングに必要な最適照射量の1.5倍以上に設定されることがさらに好ましい。照射量が第2レジスト層のパターニングに必要な照射量より少ない場合、この後のアルカリ水溶液での湿式剥離が不十分となるので好ましくない。また、全面エネルギー線照射後、湿式処理前に被剥離基板を加熱することが、より効率的に湿式剥離を行う上で好ましい。加熱温度は用いられる第2レジスト層の種類によって適宜設定されるが、一般的に100~170℃の加熱を1~10分間程度行うことが好ましい。

【0019】次に、全面エネルギー線照射後の湿式剥離処理について説明する。湿式剥離には、アルカリ水溶液が用いられるが、pHが10以上のアルカリ水溶液を用いることが好ましく、pHが12以上のアルカリ水溶液を用いることがより好ましい。pHが10より小さいと、湿式剥離が不十分となり、欠陥が残存する原因となるので好ましくない。湿式剥離に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、 $n$ -ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。これらの中でも、第4アンモニウム塩を使用することが特に好ましい。

【0020】また、アルカリ水溶液に界面活性剤を添加することが、湿式剥離を有効に行う上でより好ましい。フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが特に好ましい。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451

号の記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0021】上記の他にも好ましい界面活性剤として、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。上記界面活性剤の使用量は、アルカリ水溶液中、10~10000ppmが好ましく、20~5000ppm使用されることがより好ましい。

【0022】上記アルカリ水溶液は混和しうる有機溶媒をさらに含有してもよく、湿式処理を有効に行う上で好ましい。好ましい有機溶媒としては、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等)、グリコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール等)、アセトン、N-メチルピロリドン、乳酸エステル類(乳酸メチル、乳酸エチル等)、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類(プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等)等を挙げることができる。有機溶媒の含有量は0.1~40重量%が好ましく、0.5~20重量%がさらに好ましい。

【0023】本発明の湿式剥離処理は被剥離基板をアルカリ水溶液中に浸漬する方法、アルカリ水溶液を被剥離基板にスプレーする方法等を用いて行うことができる。また、アルカリ水溶液を用いた湿式剥離処理は第2レジ

スト層の剥離を効率良く行なう目的で、加温した条件下で行なうことがさらに好ましい。加温温度は25~120℃が好ましく、30~80℃がより好ましい。湿式剥離処理に要する時間は、一般的に10秒~10分である。

【0024】本発明の剥離方法においては、上記の第2レジスト層の剥離に続いて、乾式剥離処理により第1レジスト層を剥離する。乾式剥離処理としては、既存のアッシャーを用いたアッシング処理が好ましい。処理に用いられるアッシングガスとしては、酸素ガスを用いることが好ましく、フッ素置換炭化水素ガス(テトラフルオロメタン、トリフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロエタン等)、窒素ガス、アルゴンガス等を混合して用いてもよい。混合ガスを用いる場合、混合ガス中の酸素ガスの割合は、50~99体積%が好ましく、70~97体積%がより好ましい。酸素ガスの割合が50体積%より小さいと、アッシング効率が低下し好ましくない。アッシング処理時間は、5秒~20分が好ましく、10秒~10分がより好ましい。5秒より短いと第1レジスト層の剥離が不十分となる恐れがあり、20分より長いと製造適性の観点から好ましくない。処理温度は特に制限はないが、アッシングの効率を向上させる目的で、基板の温度として-30~200℃が好ましく、0~150℃がさらに好ましい。

【0025】上記の乾式剥離処理の後に、リンス処理を行うことにより、シリコン含有2層レジストは完全に剥離される。リンス液としては水、有機溶剤(エタノール、プロパノール、グリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類)を用いることができる。リンス処理の時間としては、5秒~10分が好ましく、10秒~5分がより好ましい。5秒より短いとリンス効果が不十分となる恐れがあり、10分より長いと製造適性の観点から好ましくない。リンス温度は、10~70℃が好ましく、20~50℃がより好ましい。

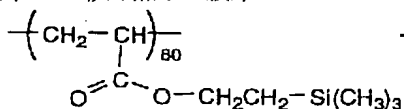
【0026】

【実施例】以下に、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、無論本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例1

シリコンウェハにFHi-028Dレジスト(富士フィルムオーリン株式会社製i線用レジスト)をキャノン製コーターCDS-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.65μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱し、膜厚0.50μmの第1レジスト層を得た。この上に特願平11-338300号の実施例1に記載の第2レジスト層を塗布した。すなわち、下記樹脂(1)0.9g、トリフェニルスルホニウム-2,4,6-トリイソプロピルスルホネート0.05g、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン0.006gをメトキシプロピルアセテ

ート9gに溶解し、得られた溶液を0.1μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト組成物を得た。上記の第1レジスト層の上に、このレジスト組成物を同様に塗布し、110℃、90秒加熱して膜厚0.\*



【0029】こうして得られたウェハをISI社製ArFエキシマレーザーステッパ9300にライン/スペースパターンをマスクを装填して露光した(露光量:12mJ/cm<sup>2</sup>)。その後、クリーンルーム内で90℃、90秒加熱した後、テトラヒドロアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38重量%)で60秒間現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。

【0030】得られたウェハに対して、上記ArFエキシマレーザーステッパを用いて全面露光し(露光量:30mJ/cm<sup>2</sup>)、引き続いてウェハを120℃で90秒間ベーク処理した。その後、ウェハを35℃に加温した3.6重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(pH=1.4)中に120秒間浸漬し、純水でリンスした後、乾燥させた。さらにプラズマシステム製リアクティブイオンエッチング装置DES-245Rを用いて60秒間アッシングした。使用したガスは酸素、圧力は70ミリトル、印加パワー100mW/cm<sup>2</sup>であった。その後、さらにウェハを純水でリンス、乾燥した。得られたウェハを光学顕微鏡観察(KLA-2112使用)し、ウェハ上の欠陥の数を求めた。具体的には、上記の方法で得られた露光・現像後、剥離処理を行ったサンプルを、KLA2112(KLAテンコール(株)製)により、欠陥数を測定した(Threshold:12, Pixel Size=0.39)。観察された欠陥の数は8個と非常に少なく、良好であった。

#### 【0031】実施例2

実施例1と全く同様にして、第1レジスト層、第2レジスト層の塗布、ArF露光、現像を行い、パターンを得た。その後、実施例1と全く同様にして全面露光、ベーク処理を行った。その後、ウェハを35℃に加温した3.6重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(界面活性剤として500ppmのメガファックR08(大日本インキ化学工業(株)製)を含む、pH=1.4)中に120秒間浸漬し、純水でリンスした後、乾燥させた。その後、実施例1と同様にしてアッシング処理、純水でのリンス、乾燥処理を行った。得られたウェハについて実施例1と全く同様にして欠陥数を測定した。観察された欠陥の数は4個と非常に少なく良好であった。

#### 【0032】実施例3

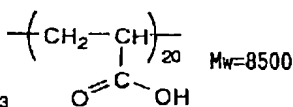
実施例1と全く同様にして、第1レジスト層、第2レジ

\*20μmの第2レジスト層を得た。

樹脂(1):

【0028】

【化1】



スト層の塗布、ArF露光、現像を行いパターンを得た。その後、得られたウェハに対して、キャノン製KrFエキシマレーザーステッパFPA3000EX5を用いて全面露光し(露光量:40mJ/cm<sup>2</sup>)、引き続いてウェハを120℃で90秒間ベーク処理した。その後、ウェハを35℃に加温した2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(界面活性剤として100ppmのトロイキッド(トロイケミカル社製)を含む、pH=1.4)中に120秒間浸漬し、純水でリンスした後、乾燥させた。さらに実施例1と同様にしてアッシング処理、純水でのリンス、乾燥処理を行った。得られたウェハについて実施例1と全く同様にして欠陥数を測定した。観察された欠陥の数は3個と非常に少なく、良好であった。

#### 【0033】実施例4

実施例1と全く同様にして、第1レジスト層、第2レジスト層の塗布、ArF露光、現像を行いパターンを得た。その後、実施例1と全く同様にして全面露光、ベーク処理を行った。その後、ウェハを25℃に加温した2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(有機溶媒としてエタノール5重量%を含む、pH=1.4)中に120秒間浸漬し、純水でリンスした後、乾燥させた。その後、実施例1と同様にしてアッシング処理、純水でのリンス、乾燥処理を行った。得られたウェハについて実施例1と全く同様にして欠陥数を測定した。観察された欠陥の数は2個と非常に少なく、良好であった。

#### 【0034】比較例1

実施例1のパターン形成後の全面露光処理を行わなかった以外は、実施例1と全く同様にしてアルカリ性水溶液を用いた湿式剥離処理および酸素を用いた乾式剥離処理を行い、さらにウェハ上の欠陥数の評価を実施例1と同様に実施した。観察された欠陥の数は3500個と非常に多いものであった。

#### 【0035】比較例2

実施例1と同様にしてパターン形成後の全面露光処理を行った。その後、アルカリ性水溶液を用いた湿式剥離処理を行わなかった以外は、実施例1と同様にして酸素を用いた乾式剥離処理を行い、さらにウェハ上の欠陥数の評価を実施例1と同様に実施した。観察された欠陥の数は4800個とかなり多いものであった。

【0036】実施例1～4および比較例1～2の評価結果から以下のことが明らかである。すなわち、第2レジスト層を露光、現像によりパターン形成した後に、基板に対して全面露光を行い、その後アルカリ性水溶液を用いて第2レジスト層の湿式剥離処理を行なった後、酸素を用いて第1レジスト層を乾式剥離する実施例のシリコン含有2層レジストの剥離方法は、パターン形成後に全面露光処理を行わなかったか、あるいはアルカリ性水溶液により湿式処理を行わなかった場合と比較して、レジ

スト剥離後の欠陥が非常に少なく良好であった。

【0037】

【発明の効果】シリコン含有感光性組成物層パターンニング後の本発明によるシリコン含有2層レジストの剥離方法は、剥離後のウエハ上の欠陥数を著しく低減したレジスト剥離方法である。さらに本発明の剥離方法は製造適性にも優れている。従って、本発明の剥離方法は、シリコン含有2層レジストを用いた半導体基板の量産製造用に極めて好適に用いられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

H O 1 L 21/306

H O 1 L 21/306

S